
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛИКВИДУСА ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЫ ОКСИДОВ ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ, ЦИРКОНИЯ

© 2022 г. В. П. Воробьева¹, А. Э. Зеленая¹, В. И. Луцык¹, В. И. Альяшев^{2, 3, 4},
В. А. Ворожцов^{2, *}, В. Л. Столярова^{2, 5}

¹Институт физического материаловедения СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³ФГУП “НИТИ им. А.П. Александрова”,
Копорское шоссе, 72, Ленинградская область, Сосновый Бор, 188540 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

⁵Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: st011089@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 26.07.21 г.

После доработки 04.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Задачей настоящей статьи был прогноз возможных невариантных реакций в четверной системе, сформированной оксидами титана, алюминия, кремния и циркония. В результате, на основе данных о невариантных превращениях в ограничивающих тройных системах была выведена схема фазовых реакций с участием жидкости и далее описаны контуры гиперповерхностей ликвидуса по базовым невариантным точкам, принадлежащим бинарным и тройным системам, а также шести полученным точкам четверной системы: двум – перитектическим, двум – эвтектическим и двум промежуточным, соответствующим фазовым реакциям двух вариантов перитектического типа.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, компьютерное моделирование, четырехмерная визуализация, оксид титана, оксид алюминия, оксид кремния, оксид циркония

DOI: 10.31857/S0132665121060366

ВВЕДЕНИЕ

Первые попытки моделирования фазовых равновесий в четверной системе TiO_2 – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 были предприняты в работе [1], автор которой рассмотрел субсолидусную тетраэдрацию системы на шесть подсистем: TiO_2 – SiO_2 – Al_2TiO_5 – ZrTiO_4 , SiO_2 – Al_2TiO_5 – ZrTiO_4 – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, SiO_2 – ZrTiO_4 – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – ZrSiO_4 , ZrTiO_4 – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – ZrSiO_4 – ZrO_2 , ZrTiO_4 – $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – ZrO_2 – Al_2TiO_5 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – ZrO_2 – Al_2TiO_5 – Al_2O_3 [1, с. 115, рис. 22], а также ликвидус гипотетической T – x – y – z диаграммы эвтектического типа [1, с. 123, рис. 24]. Позже субсолидусная тетраэдрация обсуждалась во многих статьях того же автора (например, [2]).

После успехов в разработке 3D компьютерных моделей T – x – y диаграмм тройных систем на ограничении четверной системы TiO_2 – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 [3, 4], проверки экспериментальных и расчетных данных в сопоставлении с результатами моделирования фазовых равновесий с использованием базы данных NUCLEA [5, 6] и совершенство-

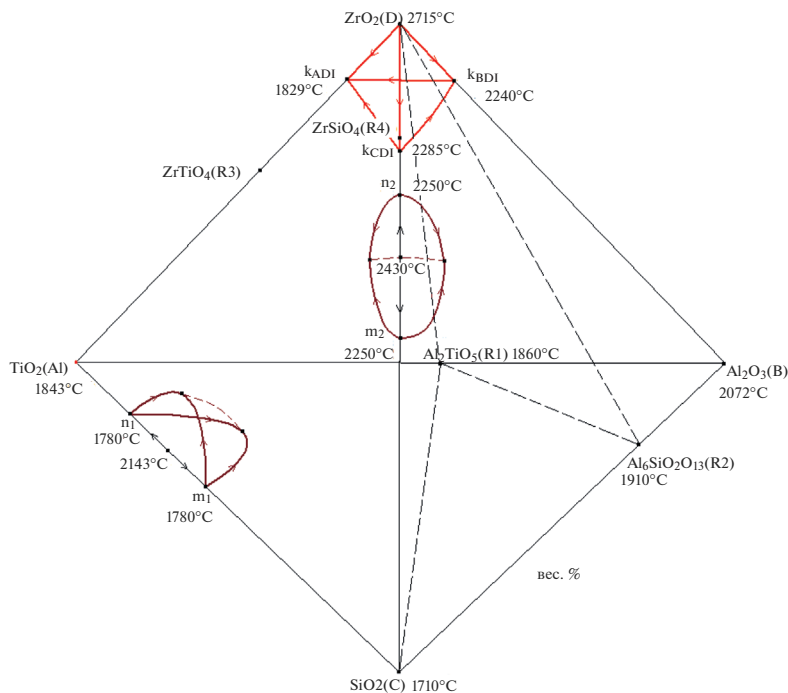


Рис. 1. Проекция прототипа гиперповерхностей ликвидуса высокотемпературной полиморфной модификации циркония и двух областей расслаивания жидкости со схемой тетраэдрации на подсистемы $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{TiO}_5\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ (A–R1–C–D), $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{TiO}_5\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--ZrO}_2$ (C–R1–R2–D), $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (R1–R2–B–D) [11, 17, 19].

вания технологии сборки четырехмерных (4D) моделей $T\text{--}x\text{--}y\text{--}z$ диаграмм [7, 8] появились перспективы разработки 4D компьютерной модели $T\text{--}x\text{--}y\text{--}z$ диаграммы $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$.

Сначала предлагается рассмотреть опыт прогнозирования гиперповерхностей ликвидуса не для реальной системы, а для ее прототипа, в котором, для удобства визуализации всех геометрических элементов диаграммы, температурные и концентрационные координаты неинвариантных точек могут смещаться без нарушения топологических закономерностей диаграммы.

Адекватность построенной четырехмерной модели проверяется путем сравнения ее двумерного разреза, полученного двумя способами: изоплетным разрезом трехмерного изотермического сечения исходной модели и изотермическим разрезом ее трехмерного изоплетного сечения (при одной и той же изотермической температуре и одним и тем же расположении базовых точек изоплеты) [9].

БИНАРНЫЕ СИСТЕМЫ

По типу формы ликвидуса шесть бинарных систем, формирующих четверную систему оксидов титана, алюминия, кремния и циркония, в основном, являются эвтектическими. Две из них – $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [10, 11] и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [12–16] – разбиваются на две эвтектические подсистемы с конгруэнтно плавящимися соединениями: титанатом алюминия Al_2TiO_5 и муллитом $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ соответственно. На ликвидусе трех систем с ок-

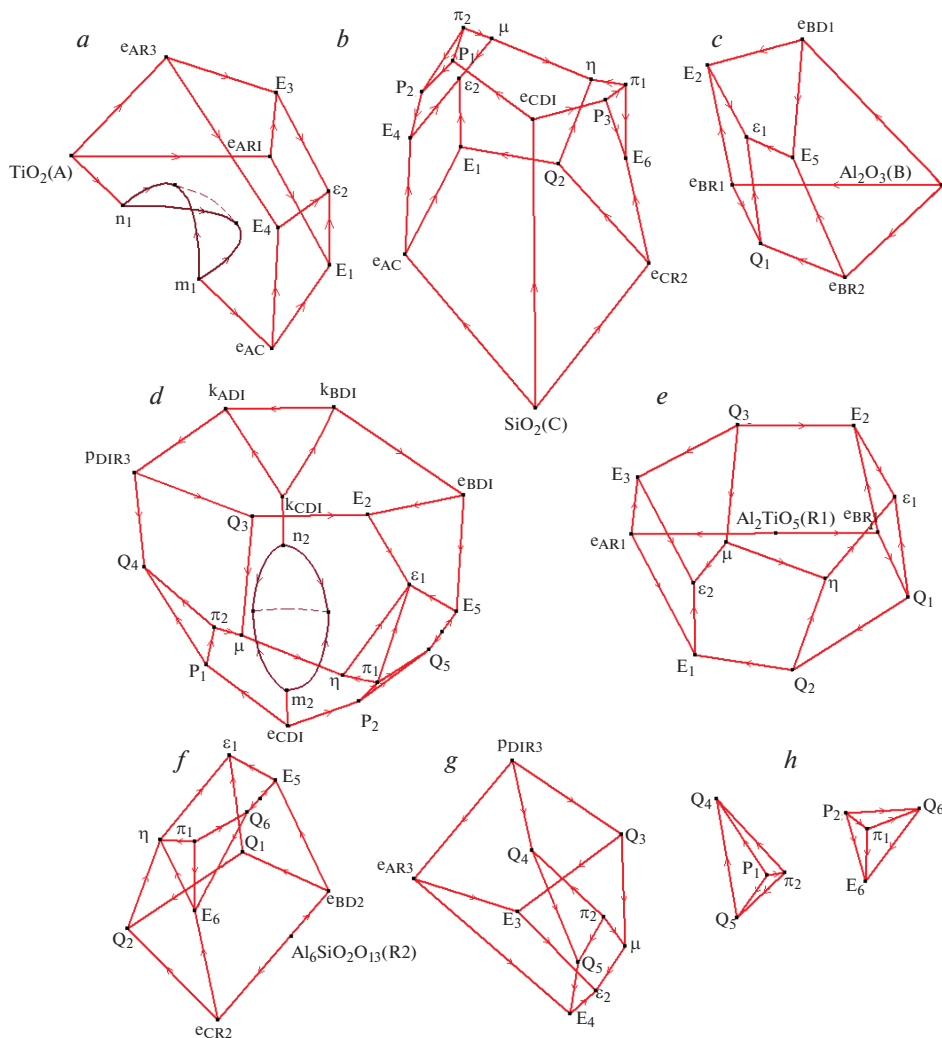
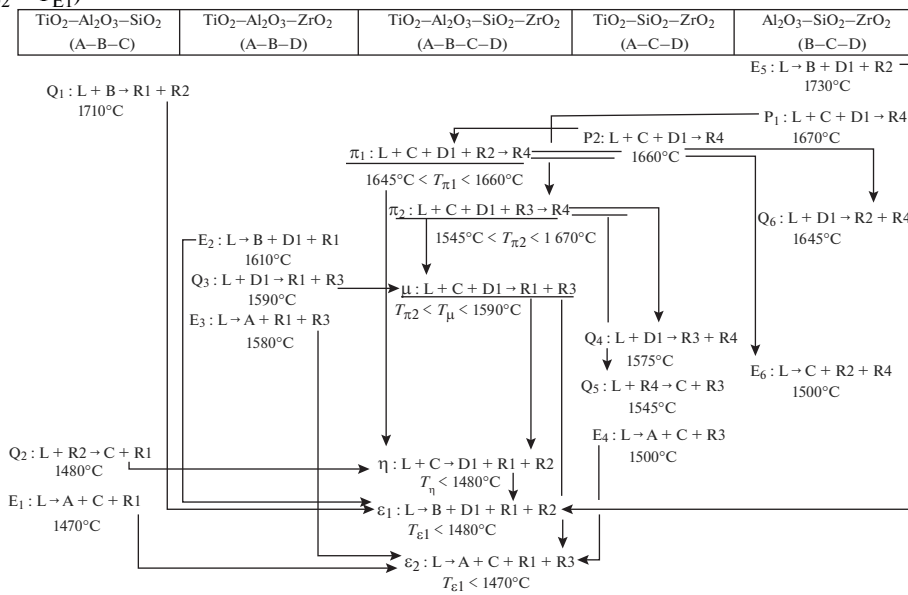


Рис. 2. Прототипы гиперповерхностей, соответствующих началу первичной кристаллизации оксидов TiO_2 (A) (a), SiO_2 (C) (б), Al_2O_3 (B) (в), $T-ZrO_2$ (D1) (г) и соединений Al_2TiO_5 (R1) (д), $Al_6Si_2O_{13}$ (R2) (е), $ZrTiO_4$ (R3) (ж), $ZrSiO_4$ (R4) (з).

сидом циркония проявляется полиморфный переход между двумя высокотемпературными модификациями ZrO_2 , кубической и тетрагональной. В двух системах – TiO_2-SiO_2 [17] и SiO_2-ZrO_2 [18–21], кроме эвтектических реакций, имеет место расслаивание жидкости. В системе TiO_2-ZrO_2 [22, 23] эвтектической реакции предшествует перитектическая реакция $L + ZrO_2 \rightarrow ZrTiO_4$ образования инконгруэнтно плавящегося соединения – титаната циркония $ZrTiO_4$ (или $(Zr,Ti)_2O_8$). Простейшая из двойных систем – $Al_2O_3-ZrO_2$ [24–26] – тоже эвтектическая, усложненная лишь полиморфным переходом между кубической и тетрагональной модификациями оксида циркония.

Таблица 1. Предполагаемая схема фазовых реакций высокотемпературной части системы $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ (A–B–C–D) с соединениями Al_2TiO_5 (R1), $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (R2), ZrTiO_4 (R3), ZrSiO_4 (R4)* (температурный ряд: $T_{E5} > T_{Q1} > T_{P1} > T_{P2} > T_{Q6} > T_{E2} > T_{Q3} > T_{E3} > T_{Q4} > T_{E6} > T_{Q5} > T_{E4} > T_{Q2} > T_{E1}$)



* Исходные компоненты на схеме переобозначены как TiO_2 – A, Al_2O_3 – B, SiO_2 – C, ZrO_2 – D, T–ZrO_2 – D1, а соединения – как Al_2TiO_5 – R1, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – R2, ZrTiO_4 – R3, ZrSiO_4 – R4; температуры неинвариантных превращений в тройных системах: $T_{E5} = 1730^\circ\text{C}$ [32], $T_{Q1} = 1710^\circ\text{C}$ [28], $T_{P1} = 1670^\circ\text{C}$ [31], $T_{P2} = 1660^\circ\text{C}$ [32], $T_{Q6} = 1645^\circ\text{C}$ [32], $T_{E2} = 1610^\circ\text{C}$ [29], $T_{Q3} = 1590^\circ\text{C}$ [29], $T_{E3} = 1580^\circ\text{C}$ [29], $T_{Q4} = 1575^\circ\text{C}$ [31], $T_{E6} = 1550^\circ\text{C}$ [32], $T_{Q5} = 1545^\circ\text{C}$ [31], $T_{E4} = 1500^\circ\text{C}$ [31], $T_{Q2} = 1480^\circ\text{C}$ [28], $T_{E1} = 1470^\circ\text{C}$ [28].

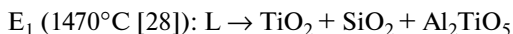
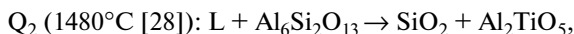
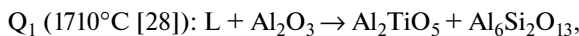
Прежде, чем приступать к построению трехмерных (3D) компьютерных моделей T – x – y диаграмм, формирующих оксидную систему титана, алюминия, кремния и циркония, стоит отметить, что используемое программное обеспечение требует переобозначения исходных компонентов и образуемых ими соединений [3, 4, 7, 9]. В итоге, TiO_2 обозначается буквой A, Al_2O_3 – буквой B, SiO_2 – как C, кубическая модификация ZrO_2 – как D, а его тетрагональная полиморфная модификация T–ZrO_2 – как D1. Соответственно, соединения обозначаются буквами R: Al_2TiO_5 – R1, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ – R2, ZrTiO_4 – R3, ZrSiO_4 – R4 (рис. 1). Это позволяет упрощать запись схем фазовых реакций (табл. 1), а, например, двойные эвтектики в подсистемах $\text{TiO}_2\text{–Al}_2\text{TiO}_5$ (A–R1) и $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{–Al}_2\text{O}_3$ (R1–B), разбиваемых соединением Al_2TiO_5 (R1) в системе $\text{TiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ (A–B), удобно кратко обозначать как e_{AR1} и e_{BR1} соответственно (рис. 2).

ТРОЙНЫЕ СИСТЕМЫ

В трех из четырех тройных систем расщепление жидкости, характерное для двойных систем $\text{TiO}_2\text{–SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{–ZrO}_2$, принципиально не влияет на геометрическое строение ликвидуса, проявляясь лишь в виде одного (в системах $\text{TiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–ZrO}_2$) или двух (в системе $\text{TiO}_2\text{–SiO}_2\text{–ZrO}_2$) куполов несмешиваемости.

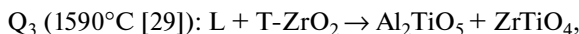
Двум полиморфным модификациям – кубической и тетрагональной – оксида циркония соответствуют по две поверхности ликвидуса в трех тройных системах, формируемых с его участием.

В системе $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [12, 27, 28] имеют место три невариантные реакции:



и, кроме купола несмешиваемости жидкостей, ликвидус образуют пять поверхностей начала первичной кристаллизации трех исходных оксидов и двух соединений: титаната алюминия и муллита.

Систему $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [29, 30] тоже характеризуют три невариантные реакции

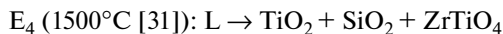


и шесть поверхностей ликвидуса оксидов титана, алюминия, обеих полиморфных модификаций оксида циркония, титаната алюминия и титаната циркония.

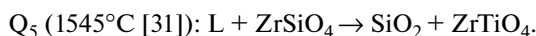
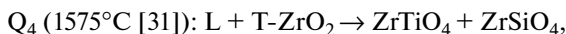
Систему $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ [31], кроме поверхностей ликвидуса исходных оксидов, включая обе высокотемпературные полиморфные модификации ZrO_2 , титаната циркония и двух куполов расслаивания жидкости, отличает внутреннее поле ликвидуса циркона, а также, кроме перитектической



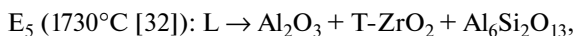
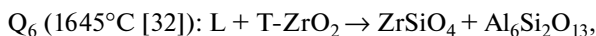
и эвтектической



реакций, две квазиперитектические



Похожую по структуре поверхностей ликвидуса, но не с двумя, а с одним куполом несмешиваемости, имеет система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ [4, 32]: поверхности первичной кристаллизации оксидов алюминия и кремния, двух модификаций оксида циркония, муллита и внутреннее поле ликвидуса циркона, а также четыре невариантные реакции:

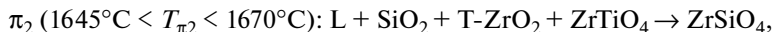


ЧЕТВЕРНАЯ СИСТЕМА

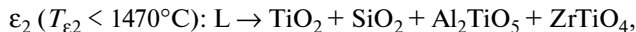
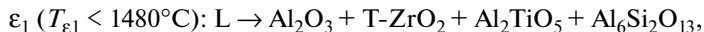
Купола несмешиваемости жидкости в тройных системах, примыкающих к ребрам $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$, очевидно, так и остаются автономными, не взаимодействуя друг с другом (рис. 1). Кубической полиморфной модификации оксида циркония соответствует гиперповерхность вблизи вершины ZrO_2 . Конгруэнтно плавящиеся соединения Al_2TiO_5 и $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ разбивают тетраэдр на подсистемы $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{TiO}_5\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{TiO}_5\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$.

Анализ всех невариантных реакций четырех тройных систем логически приводит к схеме шести фазовых реакций с участием расплава в высокотемпературной части $T\text{--}x\text{--}y\text{--}z$ диаграммы (табл. 1):

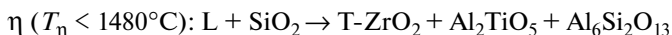
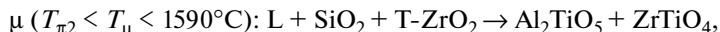
– двум перитектическим



– двум – эвтектическим, завершающим кристаллизацию в системе



– а также двум промежуточным квазиперитектического типа



с двумя и тремя продуктами реакции соответственно.

Следуя этой логике, оказывается, что самые простые гиперповерхности соответствуют началу первичной кристаллизации оксидов титана (рис. 2а) и алюминия (рис. 2б). Немного сложнее – гиперповерхности ликвидуса соединений: титаната алюминия (рис. 2д), муллита (рис. 2е), титаната циркония (рис. 2ж). Самыми сложными по геометрическому строению оказываются гиперповерхности ликвидуса оксида кремния (рис. 2б) и тетрагональной модификации оксида циркония (рис. 2з). Кроме того, в системе следует ожидать два внутренних поля ликвидуса циркона (рис. 2з).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выведена схема фазовых реакций с участием расплава, которая включает шесть пятифазных неинвариантных реакций: две перитектические, две эвтектические и две – квазиперитектические, причем одна дает две, другая – три продукта реакции.

Предполагается, что ликвидус четверной системы $\text{TiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–ZrO}_2$ состоит из 12-ти гиперповерхностей: две соответствуют областям расщепления жидкости, остальные девять – началу первичной кристаллизации исходных оксидов, включая две высокотемпературные полиморфные модификации оксида циркония, двух конгруэнтно плавящихся соединений – титаната алюминия и муллита – и инконгруэнтно плавящегося титаната циркония, а также двух фрагментов гиперповерхности ликвидуса циркона.

Полученный прототип ликвидуса четырехкомпонентной оксидной системы станет основой для дальнейшего планирования экспериментального определения, прежде всего, координат выведенных шести неинвариантных точек.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pena P.* Relaciones de fases en sistemas de óxidos refractarios de interés tecnológico, sistema $\text{ZrO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–TiO}_2$ // Ph D thesis. University Complutense of Madrid. 1979. 275 p.
2. *Wohlfrohm H., Moya J.S., Pena P.* Effect of ZrSiO_4 and MgO Additions on Reaction Sintering and Properties of Al_2TiO_5 -based Materials // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25. P. 3753–3764.
3. *Lutsyk V., Zelenaya A., Zyryanov A., Nasrulin E.* Computer Models of Phase Diagrams for Ceramic Systems $\text{TiO}_2\text{–SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{–SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ // *J. Silicate Based and Composite Materials.* 2016. V. 68. P. 52–55.
4. *Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I.* Using a 3D Computer Model of the T–x–y Diagram of the $\text{ZrO}_2\text{–SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ System to Resolve Contradictions in the Initial Experimental Data // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 6. P. 894–901.
5. *Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bottomley D., Brissoneau L., Cheynet B., Fischer E., Journeau C., Kiselova M., Mezentseva L., Piluso P., Wiss T.* Improvement of the European Thermodynamic Database NUCLEA // *Prog. Nucl. Energy.* 2010. V. 52. No 1. P. 84–96.

6. *Ворожцов В.А., Юрченко Д.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л.* Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$: расчёт и эксперимент // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47. № 5. С. 1–14.
7. *Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M.* Multicomponent Systems Simulation by the Software of “Diagrams Designer” // *J. International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*. 2008. № 2(1). P. 176–184.
8. *Lutsyk V., Zelenaya A.* Improvement of the Method to Search Low-Melting Solvents for the Crystals $\text{MBaNa(BO}_3)_2$ ($M = \text{Sc, Y}$) Growth // *Solid State Sci*. 2012. V. 14. № 11–12. P. 1604–1608.
9. *Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Sineva S.I., Starykh R.V., Novozhilova O.S.* High-Temperature Area of the Fe--Ni--Co--Cu Phase Diagram: Experimental Study and Computer Design // *J. Phase Equilib. Diffus*. 2021. V. 42. № 2. P. 175–193.
10. *Islak S., Buytoz S., Ersoz E., Orhan N., et al.* Effect on Microstructure of TiO_2 Rate in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ Composite Coating Produced Using Plasma Spray Method // *Optoelectron. Adv. Mat*. 2012. V. 6. № 9–10. P. 844–849.
11. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. Л.: Наука. 1969. 822 с.
12. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase Diagrams for Ceramists. Ohio: American Ceramic Society. 1964. 600 p.
13. *de Noirfontaine M.N., Tusseau-Nenez S., Girod-Labianca C., Pontikis V.* CALPHAD Formalism for Portland Clinker: Thermodynamic Models and Databases // *J. Mater. Sci*. 2012. V. 47. P. 1471–1479.
14. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Твёрдые растворы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // *Изв. АН СССР, ОХН*. 1958. № 1. С. 8–11.
15. *Aramaki S., Roy R.* Revised Phase Diagram for the System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc*. 1962. V. 45. № 5. P. 229–242.
16. *Li Y., Liu C., Zhang T., Jiang M., Peng C.* Thermodynamic Assessment of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$ System // *Metall. Res. Technol*. 2017. V. 14. № 3. P. 304.
17. *Kirillova S.A., Almjashv V.I., Gusarov V.V.* Phase Relationships in the $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ System // *Russ. J. Inorg. Chem*. 2011. V. 56. № 9. P. 1464–1471.
18. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Ликвация в системе $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // *Изв. АН СССР, ОХН*. 1956. № 2. С. 157–162.
19. *Butterman W.C., Foster W.R.* Zircon Stability and the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ Phase Diagram // *Am. Mineral*. 1967. V. 52. № 5–6. P. 880–885.
20. *Kamaev D.N., Archugov S.A., Mikhailov G.G.* Study and Thermodynamic Analysis of the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ System // *Russ. J. Appl. Chem*. 2005. V. 78. № 2. P. 200–203.
21. *Kwon S.Y., Jung I.-H.* Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the CaO--ZrO_2 and $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ Systems // *J. Am. Ceram. Soc*. 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.
22. *Troitzsch U., Ellis D.J.* The $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ Phase Diagram // *J. Mater. Sci*. 2005. V. 40. № 11. P. 4571–4577.
23. *Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O.* Experimental Investigation of Phase Relations and Thermodynamic Properties in the $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ System // *J. Am. Ceram. Soc*. 2018. V. 101. P. 386–399.
24. *Lakiza S.M., Lopato L.M.* Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina–Zirconia–Yttria // *J. Amer. Ceram. Soc*. 1997. V. 80. № 4. P. 893–902.
25. *Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V.* Phase Diagram of the System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ // *Ceram. Int*. 2000. V. 26. P. 821–823.
26. *Lakiza S., Fabrichnaya O., Zinkevich M., Aldinger F.* On the Phase Relations in the $\text{ZrO}_2\text{--YO}_{1.5}\text{--AlO}_{1.5}$ System // *J. Alloys Compd*. 2006. V. 420. № 1–2. P. 237–245.
27. *Chen B., Feng J., Zhai Y., Sun Z., Liu H., Jiang Y., He J., Peng H.* Effect of Oxide Particles on Microstructure and Mechanical Properties of the 45 Carbon Structural Steel // *Materials*. 2020. V. 13. № 5. P. 1232.
28. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Л.: Наука. 1972. 448 с.
29. *Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск четвертый. Тройные силикатные системы. Л.: Наука. 1974. 514 с.
30. *Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O.* Thermodynamic Description of the $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ System Based on Experimental Data // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2017. V. 37. № 10. P. 3461–3469.
31. *Pena P., De Aza S.* El sistema $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2$ // *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr*. 1976. V. 15. № 2. P. 93–95.
32. *Pena P., De Aza S.* The Zircon Thermal Behavior: Effect of Impurities // *J. Mater. Sci*. 1984. V. 19. P. 135–142.